

Our Ref.:  
KON- 1827

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

- - - - -x  
In re Application of: :  
E. Katoh, et al :  
Serial No.: : 600 Third Avenue  
Filed: Concurrently herewith : New York, NY 10016  
For: INK-JET RECORDING SHEET :  
: :  
- - - - -x

September 26, 2003

Commissioner of Patents  
P.O. BOX 1450  
Alexandria VA 222313-1450

S i r :

With respect to the above-captioned application,  
Applicant(s) claim the priority of the attached application(s) as  
Provided by 35 U.S.C. 119.

Respectfully submitted,

*Donald C. Lucas*

MUSERLIAN, LUCAS AND MERCANTI  
Attorneys for Applicants  
600 Third Avenue  
New York, NY 10016  
(212) 661-8000

Enclosed: Certified Priority Document, Japanese Patent  
Application No. JP2002-293469 filed October 7, 2002; JP2002-339001 filed  
November 22, 2002 and JP2002-063003 filed March 10, 2003.

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日            2 0 0 2 年 1 0 月    7 日  
Date of Application:

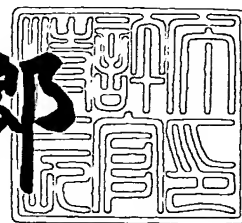
出 願 番 号            特 願 2 0 0 2 - 2 9 3 4 6 9  
Application Number:  
[ST. 10/C]:            [ J P 2 0 0 2 - 2 9 3 4 6 9 ]

出    願    人            コニカ株式会社  
Applicant(s):

2 0 0 3 年    7 月 1 0 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号    出証特 2 0 0 3 - 3 0 5 5 8 8 1

【書類名】 特許願

【整理番号】 DKT2490716

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B41M 5/00  
B41J 2/01

【発明者】

【住所又は居所】 東京都日野市さくら町 1 番地コニカ株式会社内

【氏名】 加藤 栄作

【発明者】

【住所又は居所】 東京都日野市さくら町 1 番地コニカ株式会社内

【氏名】 牛久 正幸

【発明者】

【住所又は居所】 東京都日野市さくら町 1 番地コニカ株式会社内

【氏名】 朝武 敦

【特許出願人】

【識別番号】 000001270

【氏名又は名称】 コニカ株式会社

【代表者】 岩居 文雄

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 012265

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 インクジェット記録用紙

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 分子内に非芳香族性の炭素－炭素不飽和結合を複数個有する化合物と耐光性向上剤を含む多孔質インク受容層を有することを特徴とするインクジェット記録用紙。

【請求項 2】 前記耐光性向上剤が下記（１）～（７）から選ばれる少なくとも１種であることを特徴とする請求項 1 記載のインクジェット記録用紙。

（１）フェノール誘導体、（２）含硫黄化合物、（３）アミン誘導体、（４）多価金属塩、（５）リン系化合物、（６）単量体アルコール、単糖、オリゴ等から選ばれるアルコール類、（７）ベンゾトリアゾール誘導体またはベンゾフェノン誘導体から選ばれる紫外線吸収剤。

【請求項 3】 分子内に非芳香族性の炭素－炭素不飽和結合を複数個有する化合物が、ブタジエンを単量体とする重合体又は共重合体であることを特徴とする請求項 1 または 2 記載のインクジェット記録用紙。

【請求項 4】 分子内に非芳香族性の炭素－炭素不飽和結合を複数個有する化合物が、数平均分子量 5 0 0 ～ 1 万のポリブタジエンであることを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項記載のインクジェット記録用紙。

【請求項 5】 前記多孔質インク受容層が、平均粒径が 2 0 ～ 2 0 0 n m のシリカ粒子と水溶性バインダーからなり、シリカ粒子と水溶性バインダーの比が 3 ～ 1 0 であることを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項記載のインクジェット記録用紙。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は、インクジェット記録用紙に関し、詳しくは、インク吸収性が良好で、画像鮮明性が高く、写真画質を達成した高画質の記録が可能で、保存安定性に優れたインクジェット記録用紙に関する。

【 0 0 0 2 】

**【従来の技術】**

近年、インクジェット記録材料は、急速にその画質向上が図られ、写真画質に迫りつつある。特に、写真画質に匹敵する画質をインクジェット記録で達成するために、インクジェット記録用紙（以下、単に記録用紙ともいう）の面からもその改良が進んでおり、高平滑性の支持体上に顔料と親水性ポリマーからなる微小な多孔質インク受容層を設けた空隙型の記録用紙は、高い光沢を有し、鮮やかな発色を示し、インク吸収性及び乾燥性に優れていることから、最も写真画質に近いものの一つになりつつある。特に、非吸水性支持体を使用した場合は、吸水性支持体に見られるようなプリント後のコックリング、いわゆる「しわ」の発生がなく、高平滑な表面を維持できるため、より高品位なプリントを得ることができる。

**【0 0 0 3】**

インクジェット記録は、一般にインク溶媒として水および水溶性溶剤を用いる水系インクを用いるものと、非水系の油性溶剤を用いるものとに分けられ、各々色材に染料をもちいるタイプ、顔料を用いるタイプがあり、高画質の記録画像を得るためにはそれぞれのタイプに適応した専用紙が必要となる。インクに関しては、環境面、安全面での負荷の少ない水系インクが主流となっている。

**【0 0 0 4】**

水系インクの中で、顔料インクは画像の耐久性が高いが、画像状に光沢が変化しやすく、その結果、写真画質に近いプリントを得にくく、一方、水溶性染料インクを用いると、画像の鮮明性が高く、かつ均一な表面光沢を有する写真画質に匹敵するカラープリントが得られる。

**【0 0 0 5】**

しかしながら、この水溶性染料は高画質な画像が得られる反面、顔料に比較して保存性が悪く、太陽光あるいは室内光による褪色、空気中に存在するオゾン等の酸化性ガス等による褪色が大きいことが課題となっている。特に微小な多孔質インク受容層を設けた空隙型の記録用紙では、染料と室内の空気との接触面積が広くなるため、空気中の酸化性ガスによる影響を受け易く改良を望まれている。

**【0 0 0 6】**

このような保存による劣化を改善する為に従来から褪色防止方法として、各種の化合物を添加することが多数提案されている。

#### 【0007】

例えば、酸化防止剤として種々の化合物を含有するインクジェット記録用紙（特許文献1～3参照）、紫外線吸収剤を含有させたインクジェット記録用紙（特許文献4参照）、ヒドラジド類を添加する（特許文献5参照）、ヒンダードアミン系酸化防止剤を添加する（特許文献6参照）、含窒素複素環メルカプト系化合物を添加する（特許文献7参照）、チオエーテル系酸化防止剤を添加する（特許文献8、9参照）、特定構造のヒンダードフェノール系酸化防止剤を添加する（特許文献10参照）、ヒンダードフェノール系酸化防止剤とヒンダードアミン系酸化防止剤を併用し添加する（特許文献11参照）、アスコルビン酸類を添加する（特許文献12、13参照）、硫酸亜鉛を添加する（特許文献14参照）、チオシアン酸塩類などを含有させる（特許文献15参照）、チオ尿素誘導体などを添加する（特許文献16参照）、糖類を含有させる（特許文献17、18参照）、リン酸系酸化防止剤を添加する（特許文献19参照）、亜硝酸塩、亜硫酸塩、チオ硫酸塩などを添加する（特許文献20参照）、ヒドロキシルアミン誘導体を添加する（特許文献21参照）等が記載されている。

#### 【0008】

しかしながら、微細な空隙孔を有するインクジェット記録用紙においては、効果が必ずしも充分とはいえず、充分な褪色防止効果を得るためにこうした化合物を多量に添加すると、それ自身が空隙孔を塞いで多孔質インク受容層（インク受容層ともいう）のインク吸収性を低下させてしまう問題点を有していた。

#### 【0009】

特に水溶性染料インクを用いた時の課題として、染料の親水性が高いために滲みが発生したり、耐水性が劣るという弱点がある。すなわち記録後に高湿下に長期間保存した場合や、プリント面に水滴が付着した場合に染料が滲みやすい。この問題を解決するために、カチオン性物質のような染料固着性物質を多孔質インク受容層中に添加しておくことが一般的に行われている。例えば、カチオン性ポリマーを用いてアニオン性のインク染料と結合させ、強固に不動化する方法が好

ましく用いられている。このようなカチオン性ポリマーとしては 4 級アンモニウム基を有する重合体（特許文献 2 2 参照）（非特許文献 1 参照）が挙げられる。また、水溶性の多価金属イオンを予めインクジェット記録用紙中に添加しておき、インクジェット記録時に染料を凝固固着させて不動化させる方法も提案されている。カチオン性ポリマー、多価金属イオンの使用により、滲みや耐水性の向上は認められるが、染料がカチオン性ポリマー、多価金属との結合により、インク受容層中に不均一に染着されてしまうため、前述の褪色防止を目的にした化合物を添加してもインク受容層中で拡散性が小さいものでは、その効果を十分に発揮できないことがある。

#### 【0 0 1 0】

一方、ブタジエンゴム等分子内に不飽和結合を有する樹脂はインクジェット記録用紙に使用できることは従来から知られている。例えば、主に油性インクの溶剤を吸収させる樹脂としての使用法（特許文献 2 3 ～ 2 9 参照）が開示されている。また、ジエン系重合体またはその水添化物をスルホン化し、親水化することにより、水系インクの吸収性を改善する使用法が開示されている。また、ブタジエン成分を 2 0 ～ 4 5 % 含有するスチレン-ブタジエンラテックスを結着剤として使用し特定染料との組み合わせで保存性を改良できることを開示しているが、結着剤として使用しているためブタジエン比率が低く、効果が限られていた。また、多孔質インク受容層にラテックスを添加する場合には、平均粒径で 1 0 0 n m 以上のラテックスを最上層に使用すると、インク受容層の失透を招き、プリント時に最高濃度が低下するため高画質の画像は得にくい問題も有していた。

#### 【0 0 1 1】

##### 【特許文献 1】

特開昭 5 7 - 8 7 9 8 9 号公報 （第 2 頁左下欄第 1 7 行～  
右下欄第 7 行）

#### 【0 0 1 2】

##### 【特許文献 2】

特開昭 5 7 - 7 4 1 9 2 号公報 （第 2 頁左下欄第 1 6 行～  
右下欄第 2 行、第 7 頁左上欄第 1 行～第 1 1 頁左下欄第 1 行）

## 【0013】

## 【特許文献3】

特開昭60-72785号公報 （第3頁左下欄第15行～  
第4頁右下欄第8行）

## 【0014】

## 【特許文献4】

特開昭57-74193号公報 （第3頁左上欄第3行～  
第10行、第9頁右上欄第1行～第11頁右下欄第7行）

## 【0015】

## 【特許文献5】

特開昭61-154989号公報 （第2頁右下欄第14行～  
第3頁左下欄第18行）

## 【0016】

## 【特許文献6】

特開昭61-146591号公報 （第2頁右下欄第14行～  
第4頁左上欄第6行）

## 【0017】

## 【特許文献7】

特開昭61-177279号公報 （第3頁右上欄第2行～  
右下欄第5行）

## 【0018】

## 【特許文献8】

特開平1-115677号公報 （第3頁右上欄第6行～  
第4頁左上欄第4行）

## 【0019】

## 【特許文献9】

特開平1-36479号公報 （第2頁左上欄第6行～  
右上欄第9行）

## 【0020】



**【特許文献 1 0】**

特開平 1 - 3 6 4 8 0 号公報 （第 2 頁左上欄第 5 行～  
右上欄第 3 行）

**【0 0 2 1】****【特許文献 1 1】**

特開平 3 - 1 3 3 7 6 号公報 （第 3 頁右上欄第 1 3 行～  
第 5 頁左下欄第 7 行）

**【0 0 2 2】****【特許文献 1 2】**

特開平 7 - 1 9 5 8 2 4 号公報 （第 2 頁右欄第 5 行～  
第 3 頁左欄第 4 9 行）

**【0 0 2 3】****【特許文献 1 3】**

特開平 8 - 1 5 0 7 7 3 号公報 （第 3 頁左欄第 2 4 行～  
第 4 頁左欄第 1 8 行）

**【0 0 2 4】****【特許文献 1 4】**

特開平 7 - 1 4 9 0 3 7 号公報 （第 2 頁右欄第 8 行～  
第 3 頁左欄第 2 4 行）

**【0 0 2 5】****【特許文献 1 5】**

特開平 7 - 3 1 4 8 8 2 公報 （第 2 頁左欄第 4 8 行～  
第 3 頁左欄第 3 2 行）

**【0 0 2 6】****【特許文献 1 6】**

特開平 7 - 3 1 4 8 8 3 号公報 （第 2 頁左欄第 4 1 行～  
右欄第 2 8 行、第 3 頁左欄第 4 3 行～右欄第 4 行）

**【0 0 2 7】****【特許文献 1 7】**

特開平 7 - 2 7 6 7 9 0 号公報 (第 2 頁左欄第 3 7 行～  
第 5 頁右欄第 3 7 行)

【 0 0 2 8 】

【特許文献 1 8】

特開平 8 - 1 0 8 6 1 7 号公報 (第 2 頁右欄第 1 9 行～  
第 3 頁右欄第 2 3 行)

【 0 0 2 9 】

【特許文献 1 9】

特開平 8 - 1 1 8 7 9 1 号公報 (第 3 頁右欄第 1 1 行～  
第 6 頁左第 2 4 行)

【 0 0 3 0 】

【特許文献 2 0】

特開平 8 - 3 0 0 8 0 7 号公報 (第 3 頁右欄第 1 4 ～ 4 3 行)

【 0 0 3 1 】

【特許文献 2 1】

特開平 9 - 2 6 7 5 4 4 号公報 (第 3 頁左欄第 3 行～  
第 5 頁右欄第 2 行)

【 0 0 3 2 】

【特許文献 2 2】

特開平 9 - 1 9 3 5 3 2 号公報 (段落番号 [ 0 0 0 8 ] )

【 0 0 3 3 】

【特許文献 2 3】

特開 2 0 0 0 - 1 7 7 2 3 4 号号公報 (段落番号 [ 0 0 0 6 ] ～  
[ 0 0 0 7 ] )

【 0 0 3 4 】

【特許文献 2 4】

特開 2 0 0 0 - 2 3 8 4 0 7 号公報 (段落番号 [ 0 0 0 6 ] ～  
[ 0 0 0 8 ] )

【 0 0 3 5 】

**【特許文献 2 5】**

特開 2 0 0 1 - 2 0 5 9 2 9 公報 (段落番号 [0 0 1 1] ~  
[0 0 2 3])

**【0 0 3 6】****【特許文献 2 6】**

特開平 1 1 - 1 6 5 4 6 0 号公報 (段落番号 [0 0 1 2] ~  
[0 0 2 4])

**【0 0 3 7】****【特許文献 2 7】**

特開平 1 1 - 9 9 7 4 2 号公報 (段落番号 [0 0 0 7] ~  
[0 0 1 3])

**【0 0 3 8】****【特許文献 2 8】**

国際公開第 2 0 0 0 / 4 1 8 9 0 号パンフレット

**【0 0 3 9】****【特許文献 2 9】**

国際公開第 2 0 0 0 / 4 1 8 9 0 号パンフレット

**【0 0 4 0】****【非特許文献 1】**

「インクジェットプリンター技術と材料」 ((株) シーエムシー発行  
1 9 9 8 年 7 月 : 2 6 8 ~ 2 6 9 頁)

**【0 0 4 1】****【発明が解決しようとする課題】**

本発明の目的は、インク吸収性が良好で、発色濃度が高く、写真画質を達成した高画質の記録が可能で、保存安定性特にガス褪色性に優れたインクジェット記録用紙を提供することにある。

**【0 0 4 2】****【課題を解決するための手段】**

本発明の上記目的は、以下の構成によって達成された。

**【0043】**

1. 分子内に非芳香族性の炭素－炭素不飽和結合を複数個有する化合物と耐光性向上剤を含む多孔質インク受容層を有することを特徴とするインクジェット記録用紙。

**【0044】**

2. 前記耐光性向上剤が下記(1)～(7)から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする前記1記載のインクジェット記録用紙。

(1) フェノール誘導体、(2) 含硫黄化合物、(3) アミン誘導体、(4) 多価金属塩、(5) リン系化合物、(6) 単量体アルコール、単糖、オリゴ等から選ばれるアルコール類、(7) ベンゾトリアゾール誘導体またはベンゾフェノン誘導体から選ばれる紫外線吸収剤。

**【0045】**

3. 分子内に非芳香族性の炭素－炭素不飽和結合を複数個有する化合物が、ブタジエンを単量体とする重合体又は共重合体であることを特徴とする前記1または2記載のインクジェット記録用紙。

**【0046】**

4. 分子内に非芳香族性の炭素－炭素不飽和結合を複数個有する化合物が、数平均分子量500～1万のポリブタジエンであることを特徴とする前記1～3のいずれか1項記載のインクジェット記録用紙。

**【0047】**

5. 前記多孔質インク受容層が、平均粒径が20～200nmのシリカ粒子と水溶性バインダーからなり、シリカ粒子と水溶性バインダーの比が3～10であることを特徴とする前記1～4のいずれか1項記載のインクジェット記録用紙。

**【0048】**

本発明を更に詳しく説明する。本発明のインクジェット記録用紙は、分子内に炭素－炭素不飽和結合を複数個有する化合物を多孔質のインク受容層に含有させることにより、染料の保存性が改良、特に多孔質のインク受容層で課題となっていた、酸化性ガス特にオゾンガスによる水系染料インクの褪色が飛躍的に改善された。保存性が改善された理由は定かでは無いが、炭素－炭素不飽和結合が、室

内の酸化性ガスと適度な反応性を有し、染料の褪色を防止しているものと推定している。例えば、ゴム系樹脂の劣化が、樹脂内の不飽和結合を反応性基として進行し、酸素、オゾン、ラジカル、過酸化物により引き起こされることは知られている。このゴムの劣化を防ぐため、ヒンダードフェノール類、アミン類、硫黄系化合物、リン系化合物が酸化防止剤として使用されている。これらの酸化防止剤は、従来技術で記載したとおり染料の褪色防止剤として、インクジェット記録用紙への応用がなされてきた。しかしながら、これらの酸化防止剤は、反応性が高いとされるゴム系樹脂の不飽和結合よりも更に高い反応性を有するため樹脂の劣化防止剤として使用されるもので、室内の酸化性ガスの影響を特に受けやすい微細な空隙孔をインク吸収層に有する空隙型のインクジェット記録用紙では、その消費が早く持続的な効果が得られ難いものと推定している。ゴム系樹脂に内在するような不飽和結合は、染料に比較して酸化性ガスに対する反応性が高く、褪色防止効果を有するが前述の酸化防止剤に比較すれば安定であるため、持続性がより高い褪色防止能を有するものと推定している。

#### 【 0 0 4 9 】

しかしながら、室内の蛍光灯など比較的穏和な光源下では、ガス褪色に対する効果が大きいものの、太陽光などに直接さらした後ではガス褪色に対する効果が落ちる傾向にあったが、耐光性向上剤を併用することにより、プリント画像の耐光性のみならず、光照射した後でも、ガス褪色に対する効果が維持されることを見だし本発明に至った。これは、非芳香族性の不飽和結合を有する化合物が強い光により光劣化を起こし、ガス褪色に対する効果が劣化するのを、耐光性向上剤の添加によりプリント画像の光に対する劣化を防止すると同時に、非芳香族性の不飽和結合を有する化合物の光による劣化を防止し、ガス褪色に対する効果の低減を防止したものと推定している。

#### 【 0 0 5 0 】

本発明の記録用紙は水系染料インクの記録用紙として好適に使用される。水系染料インクとは、水溶性の染料あるいは水分散性の染料を色材に使用したインクで、インク溶媒として水あるいは水と混和性の高い有機溶剤を混合してなるインクである。染料としては、従来公知のアゾ系染料、キサンテン系染料、フタロシ

アニン系染料、キノン系染料、アントラキノ系染料等をスルホ基あるいはカルボキシ基を導入して水溶性を向上させた酸性染料や直接染料あるいは塩基性染料が代表的に用いられる。また、水溶性の低い分散染料を水系溶媒に安定に分散した水系の分散染料インクを使用することもできる。インク溶媒としては、水あるいは水と混和性の高い有機溶剤を単独あるいは水と混合して使用することができる。具体的には、エタノール、2-プロパノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、1, 2-ヘキサジオール、1, 6-ヘキサジオール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、テトラエチレングリコールモノメチルエーテル等のアルコール系溶剤、2-ピロリジノン、N-メチルピロリドン、N, N-ジメチルアセトアミド等のアミド類、トリエタノールアミン、N-エチルモルホリン、トリエチレンテトラミン等のアミン類、スルホラン、ジメチルスルホキシド、尿素、アセトニトリル、アセトン等が挙げられ、これらの溶剤は単独で用いても、併用しても良い。

#### 【0051】

本発明のインクジェット記録用紙は、多孔質インク受容層を有し、支持体上に親水性バインダーと無機顔料を含有する多孔質受容層を形成する水溶性塗布液を塗布し、空隙を有する多孔質受容層を形成したものが好ましい。本発明に係る多孔質インク受容層は、主に顔料と親水性バインダーから形成される。多孔質インク受容層を形成する顔料としては、無機顔料や有機顔料を用いることができるが、高光沢でかつ高発色濃度が得られ、更に無機微粒子が容易に得やすいことから無機顔料が利用される。このような無機顔料としては、例えば軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、カオリン、クレイ、タルク、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、二酸化チタン、酸化亜鉛、水酸化亜鉛、硫化亜鉛、炭酸亜鉛、ハイドロタルサイト、珪酸アルミニウム、ケイソウ土、珪酸カルシウム、珪酸マグネシウム、合成非晶質シリカ、コロイダルシリカ、アルミナ、コロイダルアルミナ、擬ベーマイト、水酸化アルミニウム、リトポン、ゼオライト、水酸化マグネシウム等の白色無機顔料を挙げることができる。上記無機顔料は1次粒子のまま用いても、また2次凝集粒子を形成した状態で使用することもできる。

## 【0 0 5 2】

本発明においては、インクジェット記録用紙で高品位なプリントを得る観点から、無機顔料として、シリカまたはアルミナが好ましく、更にはアルミナ、擬ベーマイト、コロイダルシリカもしくは気相法により合成された微粒子シリカが好ましく、気相法で合成された微粒子シリカが特に好ましい。この気相法で合成されたシリカは、表面がアルミニウムで修飾されたものであっても良い。表面がアルミニウムで修飾された気相法シリカのアルミニウム含有率は、シリカに対して質量比で0.05～5%のものが好ましい。

## 【0 0 5 3】

上記無機顔料の粒径は、いかなる粒径のものも用いることができるが、平均粒径が1  $\mu$ m以下であることが好ましい。1  $\mu$ mを越えると光沢性は発色性が低下しやすく、そのため200 nm以下が好ましい。更には100 nm以下のシリカが最も好ましい。粒径の下限は特に限定されないが、無機顔料の製造上の観点から、概ね3 nm以上、特に5 nm以上が好ましく、更に20 nm以上が好ましい。

## 【0 0 5 4】

上記無機顔料の平均粒径は、多孔質インク受容層の断面や表面を電子顕微鏡で観察し、100個の任意の粒子の粒径を求めて、その単純平均値（個数平均）として求められる。ここで、個々の粒径は、その投影面積に等しい円を仮定した時の直径で表したものである。

## 【0 0 5 5】

上記顔料は、1次粒子のままであるいは2次粒子もしくはそれ以上の高次凝集粒子で多孔質皮膜に存在していても良いが、上記平均粒径は、電子顕微鏡で観察した時に多孔質インク受容層中で独立の粒子を形成しているものの粒径をいう。

## 【0 0 5 6】

上記顔料の平均1次粒子径は、多孔質膜中で観測される平均粒径以下である必要があり、顔料の1次粒子径としては100 nm以下のものが好ましく、より好ましくは30 nm以下、最も好ましくは4～20 nmの微粒子である。

## 【0 0 5 7】

上記顔料の水溶性塗布液における含有量は、5～40質量%であり、特に7～30質量%が好ましい。上記顔料は、十分なインク吸収性があり、皮膜のひび割れ等が少ないインク吸収層を形成する必要がある、多孔質インク受容層中には、 $5\sim 50\text{ g/m}^2$ の付き量になることが好ましい。更には、 $10\sim 25\text{ g/m}^2$ になることが特に好ましい。

#### 【0058】

多孔質インク受容層に含有される親水性バインダーとしては、特に制限は無く、従来公知の親水性バインダーを用いることができ、例えばゼラチン、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンオキサイド、ポリアクリルアミド、ポリビニルアルコール等を用いることができるが、ポリビニルアルコールが特に好ましい。

#### 【0059】

ポリビニルアルコールは、無機顔料と相互作用を有しており、無機顔料に対する保持力が特に高く、更に吸湿性の湿度依存性が比較的小さなポリマーであり、塗布乾燥時の収縮応力が比較的小さいため、塗布乾燥時のひび割れに対する適性が優れる。本発明に好ましく用いられるポリビニルアルコールとしては、ポリ酢酸ビニルを加水分解して得られる通常のポリビニルアルコールの他に、末端をカチオン変性したポリビニルアルコールやアニオン性基を有するアニオン変性ポリビニルアルコール等の変性ポリビニルアルコールも含まれる。

#### 【0060】

酢酸ビニルを加水分解して得られるポリビニルアルコールは、平均重合度が300以上のものが好ましく用いられ、特に平均重合度が1000～5000のものが好ましく用いられる。ケン化度は70～100%のものが好ましく、80～99.8%のものが特に好ましい。

#### 【0061】

カチオン変性ポリビニルアルコールとしては、例えば、特開昭61-10483号に記載されるような、第1～3級アミノ基や第4級アミノ基を上記ポリビニルアルコールの主鎖または側鎖中に有するポリビニルアルコールであり、これらはカチオン性基を有するエチレン性不飽和単量体と酢酸ビニルとの共重合体をケン化することにより得られる。



## 【 0 0 6 2 】

カチオン性基を有するエチレン性不飽和単量体としては、例えばトリメチルー（2-アクリルアミド-2, 2-ジメチルエチル）アンモニウムクロライド、トリメチルー（3-アクリルアミド-3, 3-ジメチルプロピル）アンモニウムクロライド、N-ビニルイミダゾール、N-メチルビニルイミダゾール、N-（3-ジメチルアミノプロピル）メタクリルアミド、ヒドロキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド、トリメチルー（3-メタクリルアミドプロピル）アンモニウムクロライド等が挙げられる。

## 【 0 0 6 3 】

カチオン変性ポリビニルアルコールのカチオン変性基含有単量体の比率は、酢酸ビニルに対して0.1～10モル%、好ましくは0.2～5モル%である。

## 【 0 0 6 4 】

アニオン変性ポリビニルアルコールとしては、例えば特開平1-206088号公報に記載されているアニオン性基を有するポリビニルアルコール、特開昭61-237681号および同63-307979号公報に記載されているビニルアルコールと水溶性基を有するビニル化合物との共重合体、および特開平7-285265号公報に記載されている水溶性基を有する変性ポリビニルアルコールが挙げられる。

## 【 0 0 6 5 】

また、ノニオン変性ポリビニルアルコールとしては、例えば特開平7-9758号公報に記載されているポリアルキレンオキサイド基をビニルアルコールの一部に付加したポリビニルアルコール誘導体、特開平8-25795号公報に記載されている疎水性基を有するビニル化合物とビニルアルコールとのブロック共重合体等が挙げられる。

## 【 0 0 6 6 】

ポリビニルアルコールは、重合度や変性の種類違いなどの2種類以上を併用することもできる。特に、重合度が2000以上のポリビニルアルコールを使用する場合には、予め無機顔料に対して0.05～10質量%、好ましくは0.1～5質量%添加してから、重合度が2000以上のポリビニルアルコールを添加す

ると、著しい増粘が無く好ましい。

#### 【0067】

多孔質インク受容層の親水性バインダーに対する無機顔料の比率は、質量比で 2～20 であることが好ましい。質量比が 2 倍以上であれば、十分な空隙率の多孔質膜が得られ、十分な空隙容量を得やすくなり、維持できる親水性バインダーによるインクジェット記録時の膨潤によって空隙を塞ぐ状況を招かず、高インク吸収速度を維持できる要因となる。一方、この比率が 20 倍以下であれば、多孔質インク受容層を厚膜で塗布した際、ひび割れが生じにくくなる。特に好ましい親水性バインダーに対する無機顔料の比率は 2.5～12 倍、最も好ましくは 3～10 倍である。

#### 【0068】

本発明に用いられる、分子内に非芳香族性の炭素－炭素不飽和結合を複数個有する有する化合物とは、エチレン性の 2 重結合あるいはアセチレン性の 3 重結合を分子内を少なくとも 2 個以上有する化合物である。染料の保存性に効果があるのは、非芳香族性の炭素－炭素不飽和結合部分であると推定している。多孔質インク受容層を有するインクジェット記録用紙に多量の染料安定化剤を添加することは、空隙を塞いで空隙容量の低下を招き、インク吸収性の点から好ましくない。そのため染料安定化剤としては、より少ない添加量で染料の安定化効果の大きいものであることが必要になってくる。また、添加した染料安定化剤自身が多孔質インク受容層内に安定に留まっていることも必要である。例えば、分子内に非芳香族性の炭素－炭素不飽和結合を有している化合物であっても、例えばエチレンそのものや、アリルアルコールといった比較的低分子量のものでは、揮発性が大きく多孔質インク受容層に安定に留まることができない。揮発性を小さくするには、分子量を増大するか、極性の高い置換基を導入していく必要が生じるが、単純に分子量を上げて、単位質量あたりの不飽和結合の割合が減少してしまうのは、空隙容量の低下を招き好ましくない。そのため分子内に非芳香族性の炭素－炭素不飽和結合を複数個もたせ、揮発性を下げながらも質量あたりの不飽和結合の割合を減少させないことが重要となる。

#### 【0069】

一方、カチオン性ポリマー等により多孔質インク受容層内に固着した染料は、多孔質インク受容層内のある範囲で固定化されてしまう。極端な場合多孔質インク受容層の最表面に近い部位にのみ染着されることになる。そのような状態で染着された染料の保存性を効率よく上げるためには、染料安定化剤はそれ自身が、多孔質インク受容層内である程度拡散でき、固着された染料の近傍に常に存在にすることが望ましい。すなわち、多孔質インク受容層の最表面は、室内の酸化性ガスとの接触が最優先に起こる場所であり、染料安定化剤の消費も比較的速やかに起きやすい。染料定着剤の作用により、最表層付近に染料が局在化した場合でも、染料安定化剤がある程度多孔質インク受容層を拡散することができれば、多孔質インク受容層の比較的深い部分から染料安定化効果の高い状態で最表層に拡散することが可能であり、より高い効果を得ることができる。分子内に非芳香族性の炭素－炭素不飽和結合を有する化合物の拡散性を決める因子は、一概に決めることはできないが分子量は必要以上に高くならない事が好ましく、ポリマーのような高分子量のものでも数平均分子量で10万以下であることが好ましく、1万以下であることがより好ましい。低分子量のものである場合には、沸点は200℃以上が好ましく、300℃以上であることがより好ましい。また、性状としては液状、または水またはインク溶剤に溶解して液状になりやすいものであることが拡散性の点で好ましい。

#### 【0070】

分子内に非芳香族性の炭素－炭素不飽和結合を有する化合物の具体例としては、ブタジエン単独あるいは他の重合性モノマーを共重合させた樹脂、イソプレン樹脂、ジアリルフタレート樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、フラン樹脂、C5石油樹脂、テルペン樹脂、シクロペンタジエン系樹脂等の樹脂や、ジアリルフタレート、トリアリルオキシ－1, 3, 5－トリアジンペンタエリスリトールテトラ（メタ）クリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ジビニルベンゼン等の重合性基複数個有するモノマー単独あるいはその重合物、リノール酸、リノレン酸、アラキドン酸等の不飽和脂肪酸あるいはそのエステル化物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

#### 【0071】

これらの中で単位質量あたりの非芳香族性の炭素－炭素不飽和結合の割合が高いものとして、非水溶性のポリマーが好ましく、特にブタジエンの重合体が好ましく用いられる。インク溶剤に対する親和性や樹脂の粘度等を調整するのに、末端を水酸基、グリシジル基、アミノ基、マレイン酸無水物等で変性したポリブタジエン、あるいはスチレン、アクリロニトリル、（メタ）アクリル酸エステル等との共重合したポリブタジエン等も好ましい。このようなポリブタジエンは、例えば N i s s o P B（日本曹達（株）製）、日石ポリブタジエン（新日本石油化学（株）製）、P o l y - b d（出光石油化学（株）製）、H y c a r（宇部興産（株）製）、P o l y o i l（日本ゼオン（株）製）、J S R R B（J S R（株））等の商品シリーズ名で場市されており容易に入手することができる。

#### 【 0 0 7 2 】

分子内に非芳香族性の炭素－炭素不飽和結合を有する化合物の多孔質インク受容層への添加方法としては、多孔質インク受容層を形成する塗布液に添加してもよいし、あるいは多孔質インク受容層を一旦塗布した後、特に塗布乾燥した後、多孔質インク受容層にオーバーコートすることにより供給してもよい。前者のように塗布液に添加する場合、水や有機溶媒あるいはこれらの混合溶媒に均一に溶解して添加する方法、あるいは乳化分散や湿式粉碎法などの方法により微細な油滴（粒子）に分散して添加する方法を用いることができる。乳化分散の際には必要に応じて高沸点有機溶剤を添加してもよい。多孔質インク受容層が複数の層から構成される場合には、1層のみに添加してもよく、また2層以上の層、あるいは全ての構成層の塗布液に添加することもできる。

#### 【 0 0 7 3 】

また、後者のように多孔質インク受容層を一旦形成した後、オーバーコート法で添加する場合には、分子内に非芳香族性の炭素－炭素不飽和結合を有する化合物を溶媒に均一に溶解した後、多孔質インク受容層に供給するのが好ましい。

#### 【 0 0 7 4 】

分子内に非芳香族性の炭素－炭素不飽和結合を有する化合物の多孔質インク受容層への添加量は特に制限は無いが、好ましくは記録用紙 1 m<sup>2</sup>当り、0. 0 1

g～3 gの範囲で用いられる。3 g以下であれば、当該化合物が多孔質インク受容層の空隙を塞ぐことを抑え、高インク吸収性を維持することができる。また0.01 g以上であれば本発明の効果を十分に発揮することができる。この観点において、より好ましくは記録用紙1 m<sup>2</sup>あたり、0.1～2 gの範囲で用いられる。

#### 【0075】

本発明に用いる耐光性向上剤は、ゴム、プラスチック、写真等の業界で酸化防止剤、光安定剤、紫外線吸収剤、ラジカル補足剤、一重項酸素補足剤、老化防止剤として知られるもので、特に制限は無いが、以下の(1)～(7)から選ばれるものであることが好ましい。

#### 【0076】

(1) フェノール誘導体、(2) 含硫黄化合物、(3) アミン誘導体、(4) 多価金属塩、(5) リン系化合物、(6)、単量体アルコール、単糖、オリゴ等から選ばれるアルコール類 (7) ベンゾトリアゾール誘導体またはベンゾフェノン誘導体から選ばれる紫外線吸収剤。

#### 【0077】

以下(1)～(7)に係る耐光性向上剤について説明する。

フェノール誘導体としては特開2000-233655号、特開平1-18684号、特開平1-95091号、特開昭57-74192号、特開昭57-87989号、特開昭64-36480号、特開平1-18684号等に記載されており、特に好ましいフェノール誘導体としては、水酸基のオルト位の少なくとも一方が3級アルキル基で置換されている所謂ヒンダードフェノール系酸化防止剤およびハイドロキノンジエーテル類等が挙げられる。具体的には、Sumilizer BHT、Sumilizer MDP-S、Sumilizer GM、Sumilizer BBM-S (以上住友化学工業(株)製)、Irganox 1076、Irganox 565、Irganox 1520、Irganox 245 (以上チバ・スペシャリティ・ケミカルズ(株)製)、アデカスターブAO-80、アデカスターブAO-23 (以上旭電化工業(株)製)、2,5-ジ(t)ペンチルハイドロキノンジオクチルエーテル等が挙げられ

る。

### 【0078】

含硫黄化合物としては、特開昭61-177279号、同61-163886号、同64-36479号、特開平7-314883号、同7-314882号、同1-115677号、同8-25679号、同10-330644号、特開2001-270236号等に記載されており、好ましくは下記の一般式(1)または一般式(2)で表されるものである。

### 【0079】

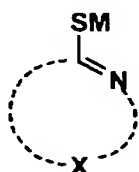
一般式(1)  $R-S-R'$

式中、RおよびR' はアルキル基またはアリール基を表す。

### 【0080】

#### 【化1】

一般式(2)



### 【0081】

式中、Xは5～7員環を構成するのに必要な非金属原子群を表し、Mは水素原子、アンモニウムイオンまたは金属原子を表す。

### 【0082】

一般式(1)においてRおよびR' で表されるアルキル基は、置換または非置換のアルキル基であり、置換基としてはヒドロキシル基、アリール基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アミノ基、メルカプト基、カルボキシル基、スルホ基、アシル基、カルバモイル基、スルファモイル基、ハロゲン原子等を挙げることができる。一般式(1)で表される化合物の具体例を以下に示す。

### 【0083】

## 【化 2】

(1-1)



(1-2)



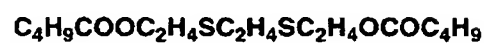
(1-3)



(1-4)



(1-5)



(1-6)



(1-7)



(1-8)



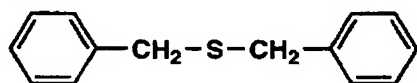
(1-9)



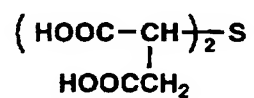
(1-10)



(1-11)



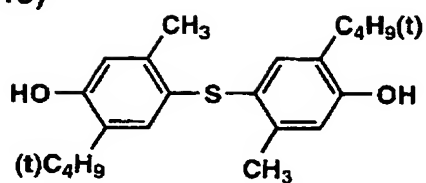
(1-12)



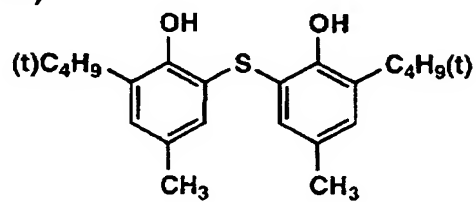
【 0 0 8 4 】

【化 3】

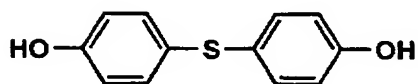
(1-13)



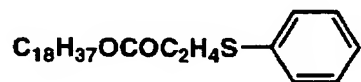
(1-14)



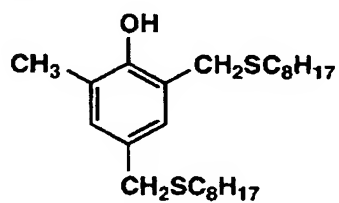
(1-15)



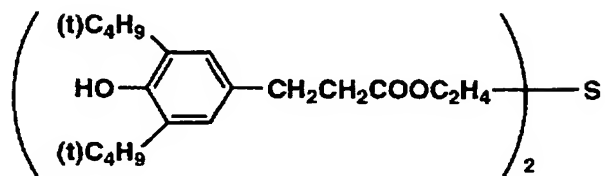
(1-16)



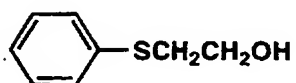
(1-17)



(1-18)



(1-19)



【0085】



上記化合物の中でも、特に好ましいのは、水溶性のチオエーテル化合物であり、特に好ましいのは少なくとも 1 個の水酸基またはカルボキシル基、スルホ基等の水溶性基を有する化合物である。

#### 【0086】

次に、一般式 (2) で表される化合物において、非金属原子群によって構成される 5～7 員環とは、好ましくは、5 員のアゾール環であり、アゾール環としてはピロール、ピラゾール、イミダゾール、トリアゾール、テトラゾール、オキサゾール、チアゾール、チアジアゾール、セレナゾール、テルラゾール等の単環および例えばインドール、インダゾール、プリン、ベンズイミダゾール、ベンゾトリアゾール、ベンズオキサゾール、ベンズチアゾール、ナフトイミダゾール、ナフトチアゾール等の縮合環が挙げられる。また、ピリジン、ピリミジン、ピラジン、ピリダジン、s-トリアジン等の 6 員環およびその縮合環である例えば、キノリン、イソキノリン、フタラジン、キノキサリン、キナゾリン等の環や、アゼピン、ベンゾジアゼピン等の 7 員環が好ましいものとして挙げられる。

#### 【0087】

また、これらの環は置換基を有していても良く、そのような置換基としては例えば、アルキル基、アルケニル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヒドロキシ基、アミノ基、メルカプト基、カルボキシル基、アシル基、カルバモイル基、スルファモイル基、ハロゲン原子、シアノ基等が含まれる。これらの置換基は更に置換基を有していてもよい。

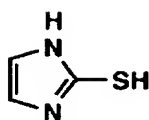
#### 【0088】

一般式 (2) で表される化合物の具体例を以下に示す。

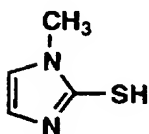
#### 【0089】

## 【化 4】

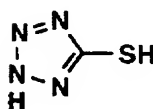
(2-1)



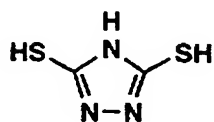
(2-2)



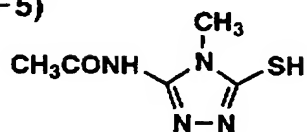
(2-3)



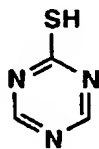
(2-4)



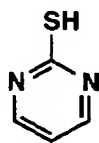
(2-5)



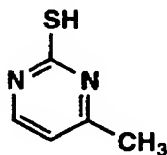
(2-6)



(2-7)



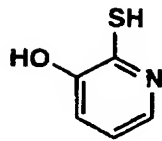
(2-8)



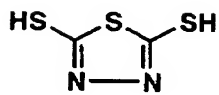
【0090】

【化5】

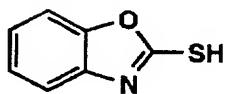
(2-9)



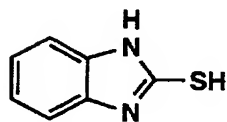
(2-11)



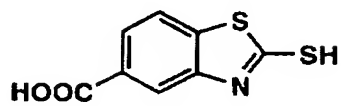
(2-13)



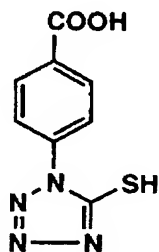
(2-15)



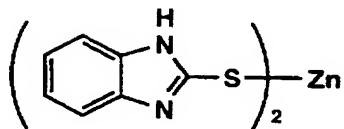
(2-17)



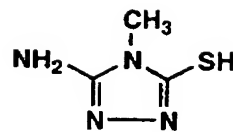
(2-19)



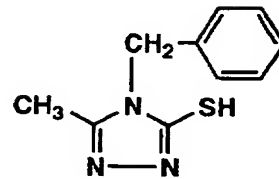
(2-21)



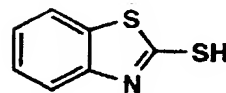
(2-10)



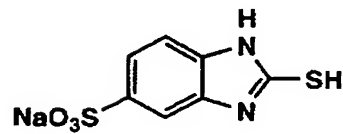
(2-12)



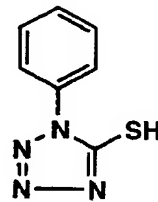
(2-14)



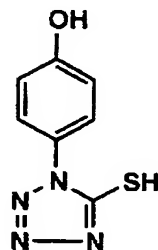
(2-16)



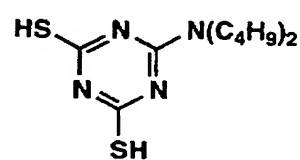
(2-18)



(2-20)



(2-22)



【0091】

アミン誘導体としては、特開2000-263918号、同2001-139851号、同2001-341418号、同2002-19267号、同2001-191640号、同2000-271499号、特開昭62-37181号、特開昭62-37182号、同62-37183号、同61-164989号、同59-96987号、同61-146591号等に記載されている。特に好ましいアミン誘導体としては、4位に置換基を有する2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジンに代表されるヒンダードアミン類、ヒドロキシアミン類、水溶性の級脂肪族3級アミンが挙げられ、具体的には、アデカスターブLA-52（旭電化（株）製）、サイアソープ UV-3346（サイテック社製）、スミソープ 577（住友化学工業（株）製）、N, N-ビススルホエチルヒドロキシルアミン、トリエタノールアミン等が挙げられる。

#### 【0092】

多価金属塩としては、特開平7-149037号、特開昭61-43593号、同55-53591号、同56-86789号、同58-94491号、同59-155088号、同59-96988号、同60-46288号、同60-67190号、同60-189480号、同61-10484号、同61-57379号、特開平8-25794号、同4-7189号、同8-118788号、同9-176995号、同11-321099号、同10-226153号、特開2001-130126号、同2001-138622号、同2001-238340号、同2001-334742号、同2002-103786号に記載されており、特に好ましい金属塩としては、セシウム、マグネシウム、アルミニウム、ジルコニウムを含有するものが挙げられる。

#### 【0093】

リン系化合物としては、特開昭57-74192号、特開平8-118791号、同1-95091号等に記載されており、特に好ましいリン系化合物としては、HCA（三光（株）製）、スミライザーTNP（住友化学工業（株）製）、アデカストーブHP-10（旭電化（株）製）等が挙げられる。

#### 【0094】

単量体アルコール、単糖、オリゴ等から選ばれるアルコール類は特開平7-2

76790に記載されるもので、特に好ましいアルコール類としては、アスコルビン酸、エリソルビン酸、グルコース、シクロデキストリン、分岐シクロデキストリン等が挙げられる。

#### 【0095】

ベンゾトリアゾール誘導体またはベンゾフェノン誘導体から選ばれる紫外線吸収剤としては、特開昭57-74193号、同57-87988号、特開平11-99740号、同10-235992号、同11-254812号、同11-292612号、同11-314451号、特開2000-141875号、同2001-287349号、同2001-138625号、同2002-19273、同2002-19275等に記載されており、特にベンゾトリアゾール系のUV吸収剤が好ましい。

#### 【0096】

本発明の記録用紙の多孔質インク受容層中に表面がアニオン性である微粒子を使用する場合には、画像の耐水性や耐にじみ性を改良する点から染料に定着性を有する第3級アミノ基又は第4級アンモニウム塩基を有するカチオン性ポリマーを含有させることが好ましい。

#### 【0097】

カチオン性ポリマーとしては公知のポリマーを使用することができ、例えば、ポリエチレンイミン、ポリアリルアミン、ジシアンジアミドポリアルキレンポリアミン、ジアルキルアミンとエピクロロヒドリンの縮合物、ポリビニルアミン、ポリビニルピリジン、ポリビニルイミダゾール、ジアリルジメチルアンモニウム塩の縮合物、ポリアクリル酸エステルの4級化物等が挙げられるが、特に、特開平10-193776号公報、同10-217601号公報、同11-20300号公報等に記載されているものが好ましい。

#### 【0098】

本発明においては、カチオン性ポリマーは特に限定なく使用可能であるが、特に好ましいものは、質量平均分子量が2000～10万のものである。

#### 【0099】

ポリマー媒染剤としては第1級～第3級アミノ基および第4級アンモニウム塩

基を有するカチオン性ポリマー媒染剤が用いられるが、経時での変色や耐光性の劣化が少ないこと、染料の媒染能が充分高いことなどから、第4級アンモニウム塩基を有するカチオン性ポリマー媒染剤が好ましい。

**【0100】**

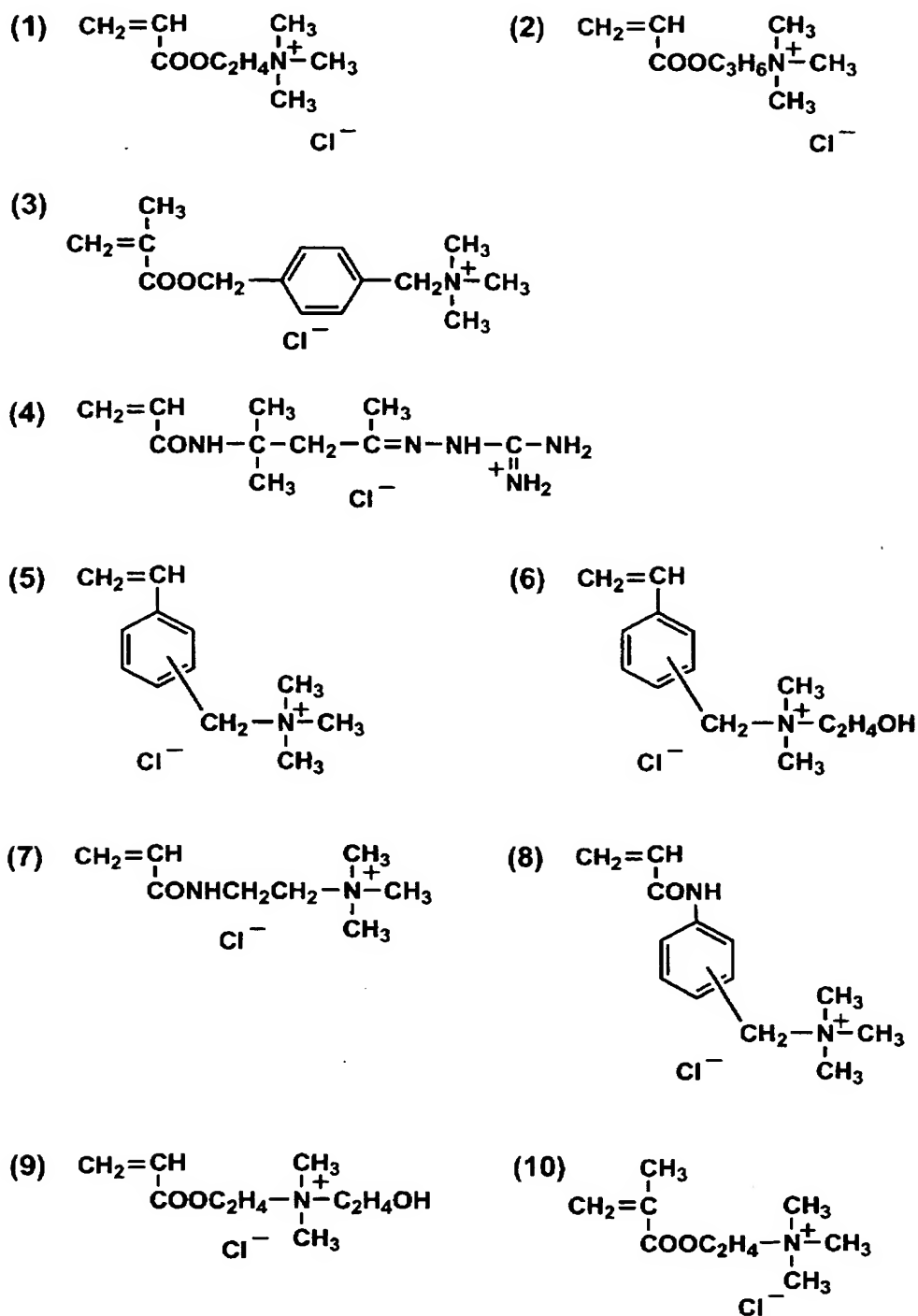
本発明に好ましく用いられるカチオン性ポリマーは、より好ましくは第4級アンモニウム塩基を有するポリマーであり、特に好ましくは第4級アンモニウム塩基を有するモノマーの単独重合体または他の共重合し得る1または2以上のモノマーとの共重合体である。

**【0101】**

第4級アンモニウム塩基を有するモノマーの例としては例えば以下の例を挙げることが出来る。

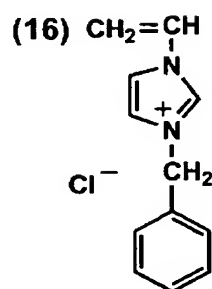
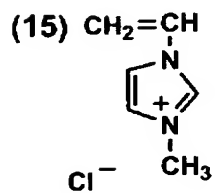
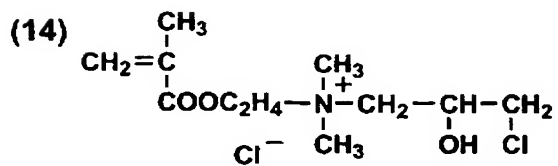
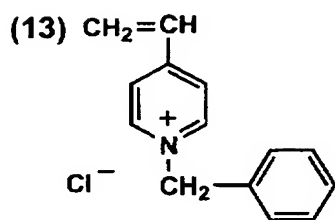
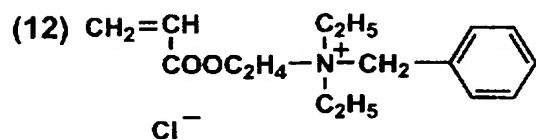
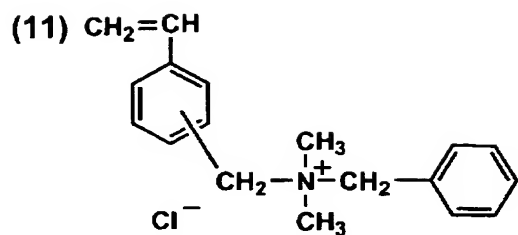
**【0102】**

【化 6】



【0103】

【化 7】



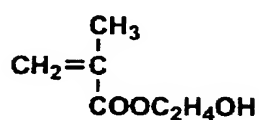
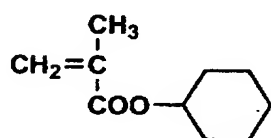
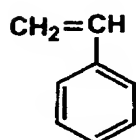
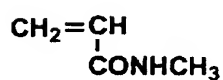
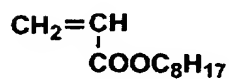
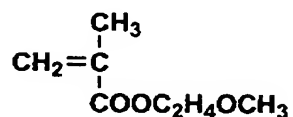
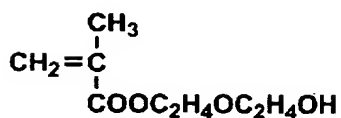
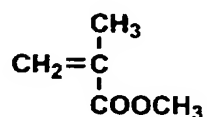
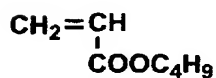
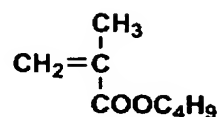
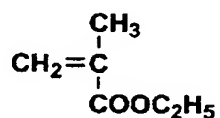
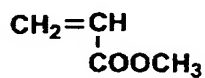
【0104】



第4級アンモニウム塩基と共重合し得るモノマーはエチレン性不飽和基を有する化合物であり、例えば以下の具体例を挙げることが出来る。

【0105】

【化8】



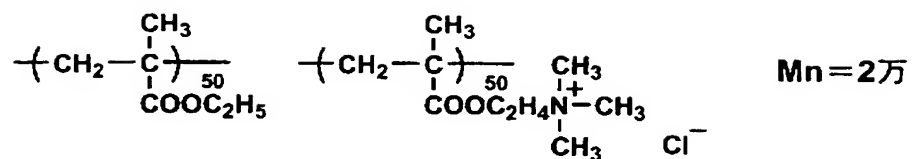
【0106】

以下に本発明に好ましく用いられるカチオン性ポリマーの具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

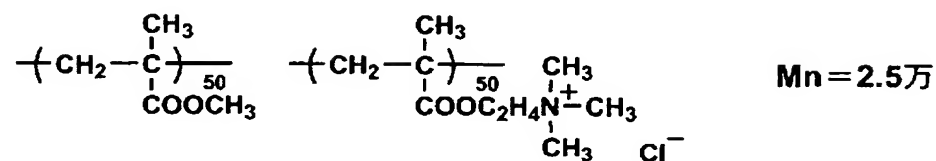
【0107】

【化9】

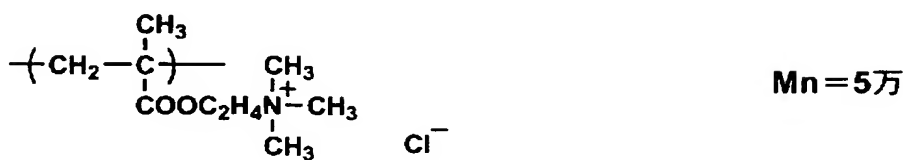
P-1



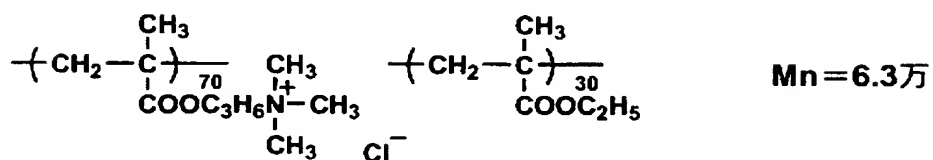
P-2



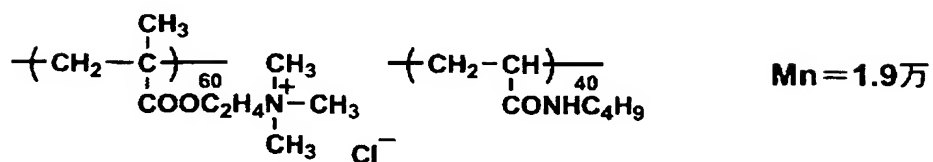
P-3



P-4



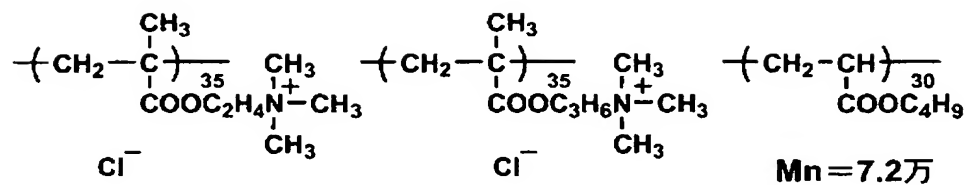
P-5



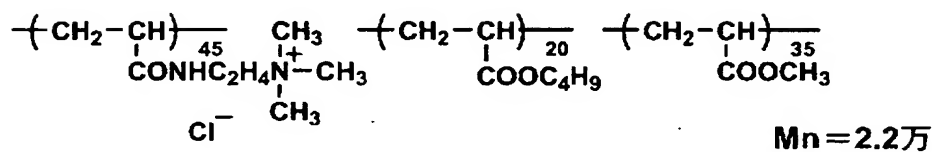
【0108】

【化10】

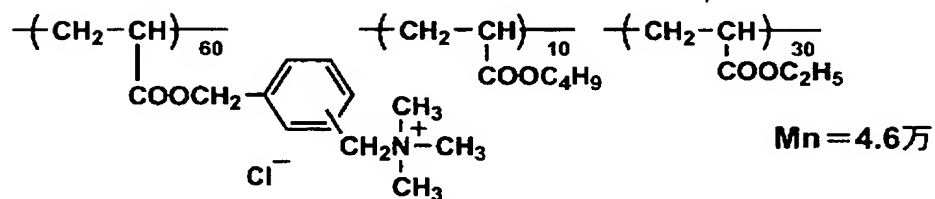
P-6



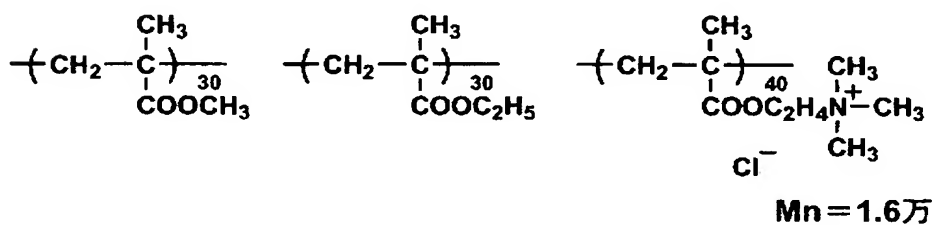
P-7



P-8



P-9



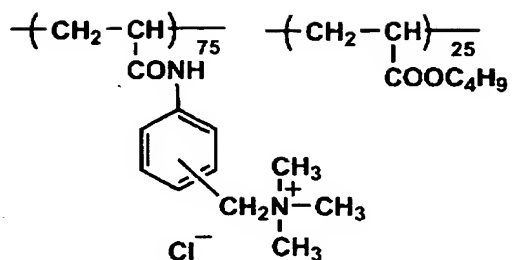
P-10



【0109】

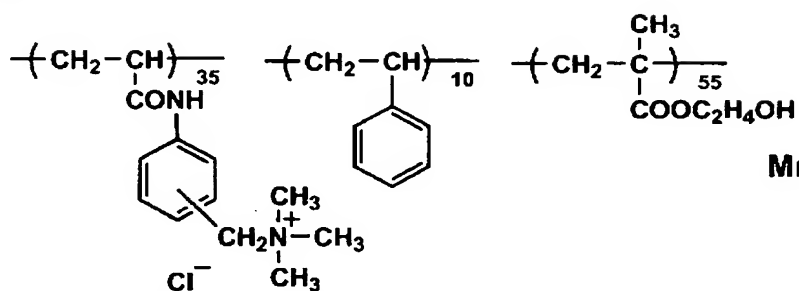
【化 11】

P-11



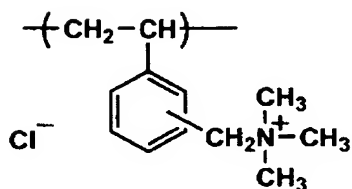
Mn=5.6万

P-12



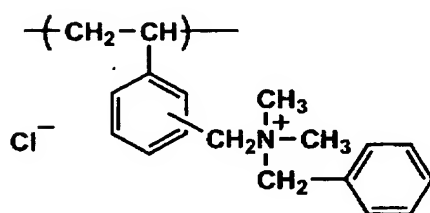
Mn=3.2万

P-13



Mn=2.4万

P-14

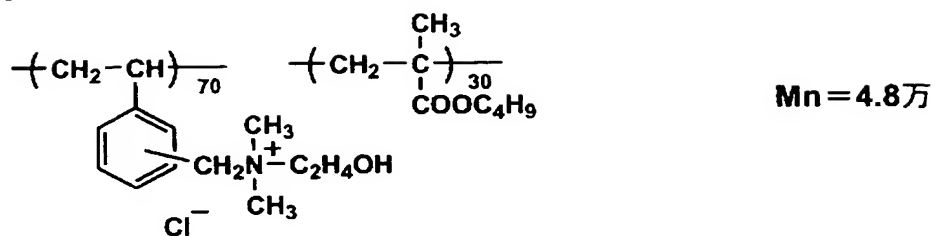


Mn=1.9万

【0110】

## 【化 12】

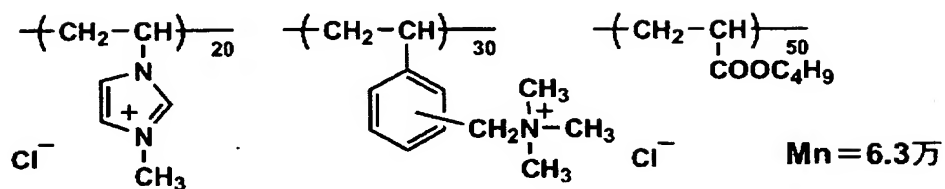
P-15



P-16



P-17



## 【0111】

特に第4級アンモニウム塩基を有するカチオン性ポリマーが共重合体である場合、カチオン性モノマーの比率は通常10モル%以上、好ましくは20モル%以上、特に好ましくは30モル%以上である。

## 【0112】

第4級アンモニウム塩基を有するモノマーは単一でも2種類以上であっても良い。

## 【0113】

第4級アンモニウム塩基を有するカチオン性ポリマーは第4級アンモニウム塩

基のために水溶性が一般に高いが、共重合する第4級アンモニウム塩基を含まないモノマーの組成や比率によっては水に十分に溶解しないことがあるが、水混和性有機溶媒と水との混合溶媒に溶解させることにより溶解し得るものであれば本発明には使用できる。

#### 【0114】

ここで水混和性有機溶媒とは、メタノール、エタノール、イソプロパノール、*n*-プロパノールなどのアルコール類、エチレングリコール、ジエチレングリコール、グリセリンなどのグリコール類、酢酸エチル、酢酸プロピル等のエステル類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、N, N-ジメチルホルムアミド等のアミド類など、水に対して通常10%以上溶解し得る有機溶媒を言う。この場合、有機溶媒の使用量は水の使用量以下であることが好ましい。

#### 【0115】

ここで質量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーから求められたポリエチレングリコール値に換算した値である。

#### 【0116】

カチオン性ポリマーの溶液を、表面アニオン性の微粒子含有分散液に添加する際、凝集物が激しく発生してしまうことがあり得るが、カチオン性ポリマーの質量平均分子量が10万以下の場合にはこのような現象が起こりにくく、従って、粗大粒子をあまり含まない、ほぼ均一な分散液が得られ易い。このような分散液を使用して作製したインクジェット記録用紙には、優れた光沢性が期待できるのである。同様の観点から、上記質量平均分子量は5万以下であると更に好ましい。

#### 【0117】

質量平均分子量の下限は染料の耐水性の点から通常2000以上である。

上記微粒子とカチオン性ポリマーの比率は、微粒子の種類や平均粒径又はカチオン性ポリマーの種類や質量平均分子量で変わり得ることができ、本発明においては、上記比率は微粒子の表面がカチオン性に置き換わって安定化させる為に、1:0.01~1:1であることが好ましい。

#### 【0118】

上記の範囲であれば、微粒子のアニオン成分がカチオン成分によって完全に被覆されるので、微粒子のアニオン部分とカチオン性ポリマーのカチオン部分とがイオン結合して粗大な粒子を形成するようなおそれも生じない。

#### 【0119】

カチオン性ポリマーの添加量は無機微粒子 1 に対して質量比で通常 0.01～0.3 であり、特に、0.05～0.2 が好ましい。

#### 【0120】

無機微粒子としては、表面がカチオン性であり染料定着性を有する無機微粒子が好ましい。表面がカチオン性である無機微粒子としては、カチオン表面処理された気相法シリカ、カチオン表面処理されたコロイダルシリカ、およびアルミナ、コロイダルアルミナ、擬ベーマイト等を用いることができる。

#### 【0121】

本発明のインクジェット記録用紙は、多孔質空隙層を形成する親水性バインダーの硬化剤を添加することが好ましい。本発明で用いることのできる硬化剤としては、水溶性バインダーと硬化反応を起こすものであれば特に制限はないが、ホウ酸及びその塩が好ましいが、その他にも公知のものが使用でき、一般的には水溶性バインダーと反応し得る基を有する化合物あるいは水溶性バインダーが有する異なる基同士の反応を促進するような化合物であり、水溶性バインダーの種類に応じて適宜選択して用いられる。硬化剤の具体例としては、例えば、エポキシ系硬化剤（ジグリシジルエチルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、1,4-ブタンジオールジグリシジルエーテル、1,6-ジグリシジルシクロヘキサン、N,N-ジグリシジル-4-グリシジルオキシアニリン、ソルビトールポリグリシジルエーテル、グリセロールポリグリシジルエーテル等）、アルデヒド系硬化剤（ホルムアルデヒド、グリオキサール等）、活性ハロゲン系硬化剤（2,4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-s-トリアジン等）、活性ビニル系化合物（1,3,5-トリシアクリロイル-ヘキサヒドロ-s-トリアジン、ビスビニルスルホニルメチルエーテル等）、アルミニウム明礬等が挙げられる。

#### 【0122】

ホウ酸またはその塩とは、硼素原子を中心原子とする酸素酸およびその塩のこ

とをいい、具体的には、オルトホウ酸、二ホウ酸、メタホウ酸、四ホウ酸、五ホウ酸および八ホウ酸およびそれらの塩が挙げられる。

#### 【0 1 2 3】

硬化剤としてのホウ素原子を有するホウ酸およびその塩は、単独の水溶液でも、また、2 種以上を混合して使用しても良い。特に好ましいのはホウ酸とホウ砂の混合水溶液である。

#### 【0 1 2 4】

ホウ酸とホウ砂の水溶液は、それぞれ比較的希薄水溶液でしか添加することが出来ないが両者を混合することで濃厚な水溶液にすることが出来、塗布液を濃縮化する事が出来る。また、添加する水溶液の p H を比較的自由にコントロールすることが出来る利点がある。

#### 【0 1 2 5】

上記硬化剤の総使用量は、上記水溶性バインダー 1 g 当たり 1 ～ 6 0 0 m g が好ましい。

#### 【0 1 2 6】

本発明に用いる支持体は従来インクジェット記録用紙用として公知のものを適宜使用でき、吸水性支持体であってもよいが、非吸水性支持体であることが好ましい。

#### 【0 1 2 7】

本発明で用いることのできる吸水性支持体としては、例えば一般の紙、布、木材等を有するシートや板等を挙げることができるが、特に紙は基材自身の吸水性に優れかつコスト的にも優れるために最も好ましい。紙支持体としては、L B K P、N B K P 等の化学パルプ、G P、C G P、R M P、T M P、C T M P、C M P、P G W 等の機械パルプ、D I P 等の古紙パルプ等の木材パルプを主原料としたものが使用可能である。又、必要に応じて合成パルプ、合成繊維、無機繊維等の各種繊維状物質も原料として適宜使用することができる。

#### 【0 1 2 8】

上記紙支持体中には必要に応じて、サイズ剤、顔料、紙力増強剤、定着剤等、蛍光増白剤、湿潤紙力剤、カチオン化剤等の従来公知の各種添加剤を添加するこ



とができる。

#### 【0129】

紙支持体は前記の木材パルプなどの繊維状物質と各種添加剤を混合し、長網抄紙機、円網抄紙機、ツインワイヤー抄紙機等の各種抄紙機で製造することができる。又、必要に応じて抄紙段階または抄紙機にスターチ、ポリビニルアルコール等でサイズプレス処理したり、各種コート処理したり、カレンダー処理したりすることもできる。

#### 【0130】

本発明で好ましく用いることのできる非吸水性支持体には、透明支持体または不透明支持体がある。透明支持体としてはポリエステル系樹脂、ジアセテート系樹脂、トリアセート系樹脂、アクリル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリイミド系樹脂、セロハン、セルロイド等の材料を有するフィルム等が挙げられ、中でもOHPとして使用されたときの輻射熱に耐える性質のものが好ましく、ポリエチレンテレフタレートが特に好ましい。このような透明な支持体の厚さとしては、 $50\mu\text{m}\sim 200\mu\text{m}$ が好ましい。

#### 【0131】

又不透明支持体としては、例えば、基紙の少なくとも一方に白色顔料等を添加したポリオレフィン樹脂被覆層を有する樹脂被覆紙（いわゆるRCペーパー）、ポリエチレンテレフタレートに硫酸バリウム等の白色顔料を添加してなるいわゆるホワイトペットが好ましい。

#### 【0132】

前記各種支持体とインク吸収層の接着強度を大きくする等の目的で、インク吸収層の塗布に先立って、支持体にコロナ放電処理や下引処理等を行うことが好ましい。更に、本発明のインクジェット記録用紙は必ずしも無色である必要はなく、着色された記録シートであってもよい。

#### 【0133】

本発明のインクジェット記録用紙では原紙支持体の両面をポリエチレンでラミネートした紙支持体を用いることが、記録画像が写真画質に近く、しかも低コストで高品質の画像が得られるために特に好ましい。そのようなポリエチレンでラ

ミネートした紙支持体について以下に説明する。

#### 【0 1 3 4】

紙支持体に用いられる原紙は木材パルプを主原料とし、必要に応じて木材パルプに加えてポリプロピレンなどの合成パルプ或いはナイロンやポリエステルなどの合成繊維を用いて抄紙される。木材パルプとしてはLBKP、LBSP、NBKP、NBSP、LDP、NDP、LUKP、NUKPのいずれも用いることが出来るが短繊維分の多いLBKP、NBSP、LBSP、NDP、LDPをより多く用いることが好ましい。但し、LBSP及びまたはLDPの比率は10質量%～70質量%が好ましい。

#### 【0 1 3 5】

上記パルプは不純物の少ない化学パルプ（硫酸塩パルプや亜硫酸塩パルプ）が好ましく用いられ、又、漂白処理を行って白色度を向上させたパルプも有用である。

#### 【0 1 3 6】

原紙中には、高級脂肪酸、アルキルケテンダイマー等のサイズ剤、炭酸カルシウム、タルク、酸化チタンなどの白色顔料、スターチ、ポリアクリルアミド、ポリビニルアルコール等の紙力増強剤、蛍光増白剤、ポリエチレングリコール類等の水分保持剤、分散剤、4級アンモニウム等の柔軟化剤などを適宜添加することが出来る。

#### 【0 1 3 7】

抄紙に使用するパルプの濾水度はCSFの規定で200～500mlが好ましく、又、叩解後の繊維長がJIS-P-8207に規定される24メッシュ残分の質量%と42メッシュ残分の質量%との和が30～70%が好ましい。尚、4メッシュ残分の質量%は20質量%以下であることが好ましい。

#### 【0 1 3 8】

原紙の坪量は30～250gが好ましく、特に50～200gが好ましい。原紙の厚さは40～250μmが好ましい。

#### 【0 1 3 9】

原紙は抄紙段階または抄紙後にカレンダー処理して高平滑性を与えることも出

来る。原紙密度は  $0.7 \sim 1.2 \text{ g/cm}^3$  (JIS-P-8118) が一般的である。更に原紙剛度は JIS-P-8143 に規定される条件で  $20 \sim 200 \text{ g}$  が好ましい。

#### 【0140】

原紙表面には表面サイズ剤を塗布しても良く、表面サイズ剤としては前記原紙中添加できるサイズと同様のサイズ剤を使用できる。

#### 【0141】

原紙の pH は JIS-P-8113 で規定された熱水抽出法により測定された場合、 $5 \sim 9$  であることが好ましい

原紙表面及び裏面を被覆するポリエチレンは、主として低密度のポリエチレン (LDPE) 及び／または高密度のポリエチレン (HDPE) であるが他の LLDPE やポリプロピレン等も一部使用することが出来る。

#### 【0142】

特にインク吸収層側のポリエチレン層は写真用印画紙で広く行われているようにルチルまたはアナターゼ型の酸化チタンをポリエチレン中に添加し、不透明度及び白色度を改良したものが好ましい。酸化チタン含有量はポリエチレンに対して通常 3 質量%  $\sim$  20 質量%、好ましくは 4 質量%  $\sim$  13 質量%である。

#### 【0143】

ポリエチレン被覆紙は光沢紙として用いることも、又、ポリエチレンを原紙表面上に溶融押し出してコーティングする際にいわゆる型付け処理を行って通常の写真印画紙で得られるようなマット面や絹目面を形成したものも本発明で使用できる。

#### 【0144】

上記ポリエチレン被覆紙においては紙中の含水率を 3 質量%  $\sim$  10 質量%に保持するのが特に好ましい。

#### 【0145】

本発明のインクジェット記録媒体には、各種の添加剤を添加することが出来る。例えば、ポリスチレン、ポリアクリル酸エステル類、ポリメタクリル酸エステル類、ポリアクリルアミド類、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル

、ポリ塩化ビニリデン、またはこれらの共重合体、尿素樹脂、またはメラミン樹脂等の有機ラテックス微粒子、カチオンまたはアニオンの各種界面活性剤、特開昭57-74193号、同57-87988号及び同62-261476号に記載の紫外線吸収剤、特開昭57-74192号、同57-87989号、同60-72785号、同61-146591号、特開平1-95091号及び同3-13376号等に記載されている退色防止剤、特開昭59-42993号、同59-52689号、同62-280069号、同61-242871号及び特開平4-219266号等に記載されている蛍光増白剤、硫酸、リン酸、クエン酸、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸カリウム等のpH調整剤、消泡剤、防腐剤、増粘剤、帯電防止剤、マット剤等の公知の各種添加剤を含有させることもできる。

#### 【0146】

インクジェット記録媒体の製造方法としては、インク吸収層を含む各構成層を、各々単独にあるいは同時に、公知の塗布方式から適宜選択して、支持体上に塗布、乾燥して製造することができる。塗布方式としては、例えば、ロールコーティング法、ロッドバーコーティング法、エアナイフコーティング法、スプレーコーティング法、カーテン塗布方法、あるいは米国特許第2,761,419号、同第2,761,791号公報に記載のホッパーを使用するスライドビード塗布方法、エクストルージョンコート法等が好ましく用いられる。

#### 【0147】

同時重層塗布を行う際の各塗布液の粘度としては、スライドビード塗布方式を用いる場合には、5～100 mPa・sの範囲が好ましく、さらに好ましくは10～50 mPa・sの範囲である。また、カーテン塗布方式を用いる場合には、5～1200 mPa・sの範囲が好ましく、さらに好ましくは25～500 mPa・sの範囲である。

#### 【0148】

また、塗布液の15℃における粘度としては、100 mPa・s以上が好ましく、100～30,000 mPa・sがより好ましく、さらに好ましくは3,000～30,000 mPa・sであり、最も好ましいのは10,000～30,

000 mPa・sである。

#### 【0149】

塗布および乾燥方法としては、塗布液を30℃以上に加温して、同時重層塗布を行った後、形成した塗膜の温度を1～15℃に一旦冷却し、10℃以上で乾燥することが好ましい。塗布液調製時、塗布時及び乾燥時において、表層に含まれる熱可塑性樹脂が製膜しないように、該熱可塑性樹脂のT<sub>g</sub>以下の温度で塗布液の調製、塗布、乾燥することが好ましい。より好ましくは、乾燥条件として、湿球温度5～50℃、膜面温度10～50℃の範囲の条件で行うことである。また、塗布直後の冷却方式としては、形成された塗膜均一性の観点から、水平セット方式で行うことが好ましい。

#### 【0150】

また、その製造過程で35℃以上、70℃以下の条件で24時間以上、60日以下保存する工程を有することが好ましい。

#### 【0151】

加温条件は、3.5℃以上、70℃以下の条件で24時間以上、60日以下保存する条件であれば特に制限はないが、好ましい例としては、例えば、36℃で3日～4週間、40℃で2日～2週間、あるいは55℃で1～7日間である。この熱処理を施すことにより、水溶性バインダーの硬化反応の促進、あるいは水溶性バインダーの結晶化を促進することができ、その結果、好ましいインク吸収性を達成することができる。

#### 【0152】

##### 【実施例】

以下、本発明の実施例を挙げて説明するが、本発明はこれらの例に限定されるものではない。なお、実施例中で「%」は、特に断りの無いかぎり質量%を表す。

#### 【0153】

##### 実施例1

シリカ分散液D-1の調製

予め均一に分散されている、1次粒子の平均粒径が約0.007 μmの気相法

シリカ（日本アエロジル社製；アエロジル300）を25%含むシリカ分散液B-1（pH2.6、エタノール0.5%含有）の400Lを、カチオン性ポリマーP-1を12%、n-プロパノールを10%およびエタノールを2%含有する水溶液C-1（pH2.5、サンノブコ社製の消泡剤SN-381を2g含有）の110Lに、室温で3000rpmで攪拌しながら添加した。次いで硼酸とホウ砂の1:1質量比の混合水溶液A-1（各々3%の濃度）54Lを攪拌しながら、徐々に添加した。

#### 【0154】

次いで、三和工業株式会社製の高圧ホモジナイザーで3000N/cm<sup>2</sup>の圧力で分散し、全量を純水で630Lに仕上げて、ほぼ透明なシリカ分散液D-1を得た。

#### 【0155】

シリカ分散液D-2の調製

上記シリカ分散液B-1の400Lを、カチオン性ポリマーP-2を12%、n-プロパノール10%およびエタノールを2%含有する水溶液C-2（pH=2.5）の120Lに、室温で3000rpmで攪拌しながら添加し、次いで、上記混合水溶液A-1の52Lを攪拌しながら徐々に添加した。次いで、三和工業株式会社製の高圧ホモジナイザーで、3000N/cm<sup>2</sup>の圧力で分散し、全量を純水で630Lに仕上げて、ほぼ透明なシリカ分散液D-2を得た。

#### 【0156】

上記シリカ分散液D-1、D-2を30μmの濾過精度を有するアドバンテック東洋社製のTCP-30タイプのフィルターを用いて濾過を行った。

#### 【0157】

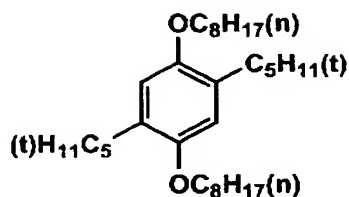
オイル分散液の調製

ジイソデシルフタレート20kgと酸化防止剤(AO-1)20kgとを45kgの酢酸エチルに加熱溶解し、酸処理ゼラチン8kg、カチオン製ポリマーP-1を2.9kgおよびサポニン5kgとを含有するゼラチン水溶液210Lと55℃で混合し、高圧ホモジナイザーで乳化分散した後、全量を純水で300Lに仕上げて、オイル分散液を調製した。

【0158】

【化13】

AO-1



【0159】

塗布液の調製

上記調製した各分散液を使用して、以下に記載の各添加剤を順次混合して、多孔質インク受容層用の各塗布液を調製した。なお、各添加量は塗布液 1 L 当りの量で表示した。

【0160】

(第1層用塗布液; 最下層)

|  |        |
|--|--------|
| シリカ分散液D-1                              | 580 ml |
| ポリビニルアルコール (クラレ社製; PVA203) 10%水溶液      | 5 ml   |
| ポリビニルアルコール (平均重合度: 3800 ケン化度88%) 5%水溶液 | 290 ml |
| オイル分散液                                 | 30 ml  |
| ラテックス分散液 (昭和高分子社製 AE-803)              | 42 ml  |
| エタノール                                  | 8.5 ml |

純水で全量を 1000 ml に仕上げる。

【0161】

(第2層用塗布液)

|           |        |
|-----------|--------|
| シリカ分散液D-1 | 580 ml |
|-----------|--------|

ポリビニルアルコール（クラレ社製；PVA 2 0 3） 1 0 %水溶液 5 m l  
ポリビニルアルコール（平均重合度：3 8 0 0 ケン化度 8 8 %） 5 %水溶液 2 7 0 m l  
オイル分散液 2 0 m l  
ラテックス分散液（昭和高分子社製 AE - 8 0 3） 2 2 m l  
エタノール 8 m l  
純水で全量を 1 0 0 0 m l に仕上げる。

**【 0 1 6 2 】**

（第 3 層用塗布液）

シリカ分散液 D - 2 6 3 0 m l  
ポリビニルアルコール（クラレ社製；PVA 2 0 3） 1 0 %水溶液 5 m l  
ポリビニルアルコール（平均重合度：3 8 0 0 ケン化度 8 8 %） 5 %水溶液 2 7 0 m l  
オイル分散液 1 0 m l  
ラテックス分散液（昭和高分子社製 AE - 8 0 3） 5 m l  
エタノール 3 m l  
純水で全量を 1 0 0 0 m l に仕上げる。

**【 0 1 6 3 】**

（第 4 層用塗布液；最上層）

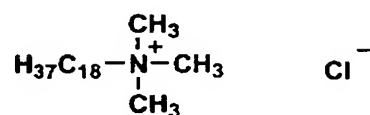
シリカ分散液 D - 2 6 6 0 m l  
ポリビニルアルコール（クラレ社製；PVA 2 0 3） 1 0 %水溶液 5 m l  
ポリビニルアルコール平均重合度：3 8 0 0 ケン化度 8 8 %） 5 %水溶液 2 5 0 m l  
カチオン型界面活性剤 - 1 の 4 %水溶液 3 m l  
サポニンの 2 5 %水溶液 2 m l  
エタノール 3 m l  
純水で全量を 1 0 0 0 m l に仕上げる。

**【 0 1 6 4 】**



## 【化 1 4】

## カチオン型界面活性剤－1



## 【0 1 6 5】

上記の様に調製した各塗布液を、20  $\mu\text{m}$ の濾過精度を持つアドバンテック東洋社製のTCPD-30 フィルターで濾過した後、TCPD-10 フィルターで濾過した。

## 【0 1 6 6】

## 記録用紙－1の作製

次に、上記の各塗布液を下記に記載の湿潤膜厚となるよう、40℃で両面にポリエチレンを被覆した紙支持体上に、スライドホッパー型コーターを用いて4層同時塗布した。

## 【0 1 6 7】

## &lt;湿潤膜厚&gt;

第1層：42  $\mu\text{m}$

第2層：39  $\mu\text{m}$

第3層：44  $\mu\text{m}$

第4層：38  $\mu\text{m}$

なお、上記紙支持体は幅が約1.5m、長さが約4000mのロール状に巻かれた下記的支持体を用いた。

## 【0 1 6 8】

使用した紙支持体は、含水率が8%で、坪量が170gの写真用原紙表面を、

アナターゼ型酸化チタンを6%含有するポリエチレンを厚さ35 $\mu$ mで押し出し溶解塗布し、裏面には厚さ40 $\mu$ mのポリエチレンを厚さ35 $\mu$ mで押し出し溶解塗布した。表面側はコロナ放電した後、ポリビニルアルコール（クラレ社製PVA235）を記録媒体1m<sup>2</sup>当たり0.05gになるように下引き層を塗布し、裏面側にはコロナ放電した後、Tgが約80℃のスチレン-アクリル酸エステル系ラテックスバインダー約0.4g、帯電防止剤（カチオン性ポリマー）0.1gおよび約2 $\mu$ mのシリカ0.1gをマット剤として含有するバック層を塗布した。

#### 【0169】

多孔質インク受容層塗布液の塗布後の乾燥は、5℃に保った冷却ゾーンを15秒間通過させて膜面の温度を13℃にまで低下させた後、複数設けた乾燥ゾーンの温度を適宜設定して乾燥を行った後、ロール状に巻き取って比較の記録用紙-1を得た。

#### 【0170】

##### 記録用紙-2の作製

Poly oil 130（日本ゼオン（株）製；数平均分子量3,000）を酢酸エチルに溶解し、Poly oil 130の多孔質インク受容層への添加量が1.0g/m<sup>2</sup>になるように酢酸エチル溶液をオーバーコートし記録用紙-2を作製した。

#### 【0171】

##### 記録用紙-3の作製

オイル分散液の調製において、酸化防止剤（AO-1）をSumilizer MDP-D（住友化学工業（株）製）に替えた以外は記録用紙-2と同様にして記録用紙-3を作製した。

#### 【0172】

##### 記録用紙-4の作製

オイル分散液の調製において、酸化防止剤（AO-1）をIrganox 1520（チバ・スペシャリティ・ケミカルズ（株）製）に替えた以外は記録用紙-2と同様にして記録用紙-4を作製した。

## 【 0 1 7 3 】

## 記録用紙－ 5 の作製

オイル分散液の調製において、酸化防止剤（A O－ 1）を S u m i l i z e r  
G A－ 8 0（住友化学工業（株）製）に替えた以外は記録用紙－ 2 と同様にし  
て記録用紙－ 5 を作製した。

## 【 0 1 7 4 】

## 記録用紙－ 6 の作製

オイル分散液の調製において、酸化防止剤（A O－ 1）を S u m i l i z e r  
T P L－ R（住友化学工業（株）製）に替えた以外は記録用紙－ 1 と同様にし  
て記録用紙－ 6 を作製した。

## 【 0 1 7 5 】

## 記録用紙－ 7 の作製

オイル分散液の調製において、酸化防止剤（A O－ 1）を A d e k a s t a b  
P E P－ 8（旭電化工業（株）製）に替えた以外は記録用紙－ 2 と同様にし  
て記録用紙－ 7 を作製した。

## 【 0 1 7 6 】

## 記録用紙－ 8 の作製

オイル分散液の調製において、酸化防止剤（A O－ 1）を A d e k a s t a b  
H P－ 1 0（旭電化工業（株）製）に替えた以外は記録用紙－ 1 と同様にし  
て記録用紙－ 8 を作製した。

## 【 0 1 7 7 】

## 記録用紙－ 9 の作製

オイル分散液の調製において、酸化防止剤（A O－ 1）をチヌビン 1 7 1（チ  
バ・スペシャリティ・ケミカルズ（株）製）に替えた以外は記録用紙－ 1 と同様  
にして記録用紙－ 9 を作製した。

## 【 0 1 7 8 】

## 記録用紙－ 1 0 の作製

オイル分散液の調製において、酸化防止剤（A O－ 1）を P o l y O i l  
1 1 0（日本ゼオン（株）製；数平均分子量 1 6 0 0）に替え、硫酸マグネシウ

ムの水溶液を多孔質インク受容層への添加量が $1.0 \text{ g/m}^2$ になるようにオーバーコートした以外は記録用紙－１と同様にして記録用紙－１０を作製した。

#### 【 0 1 7 9 】

記録用紙－１１の作製

記録用紙－１０の作製において、硫酸マグネシウムの水溶液をN，N－ビススルホエチルヒドロキシルアミン水溶液に替えた以外は記録用紙－１０と同様にして、記録用紙－１１を作製した。

#### 【 0 1 8 0 】

記録用紙－１２の作製

記録用紙－１０の作製において、硫酸マグネシウムの水溶液を塩化カルシウム水溶液に替えた以外は記録用紙－１０と同様にして、記録用紙－１２を作製した。

#### 【 0 1 8 1 】

記録用紙－１３の作製

記録用紙－１０の作製において、硫酸マグネシウムの水溶液をH C A（三光（株）製）の酢酸エチル溶液に替えた以外は記録用紙－１０と同様にして、記録用紙－１３を作製した。

#### 【 0 1 8 2 】

記録用紙－１４の作製

記録用紙－１０の作製において、硫酸マグネシウムの水溶液をL－アスコルビン酸の水溶液に替えた以外は記録用紙－１０と同様にして、記録用紙－１４を作製した。

#### 【 0 1 8 3 】

記録用紙－１５の作製

記録用紙－１０の作製において、硫酸マグネシウムの水溶液をA d e k a s t a b L A－3 1（旭電化（株）製）の酢酸エチル溶液に替えた以外は記録用紙－１０と同様にして、記録用紙－１５を作製した。

#### 【 0 1 8 4 】

記録用紙－１６の作製

記録用紙－１０の作製において、硫酸マグネシウムの水溶液を S u m i s o r b １３０（住友化学工業（株）製）の酢酸エチル溶液に替えた以外は記録用紙－１０と同様にして記録用紙－１６を作製した。

#### 【 0 1 8 5 】

記録用紙－１７の作製

オイル分散液の調製において、酸化防止剤（A O - 1）を P o l y b d R 4 5 H T（出光石油化学（株）製；数平均分子量 2, 8 0 0）に替え、第 1 層用塗布液および第 2 層用塗布液に 2, 2' - エチレンジチオジエタノールの 2 0 % 水溶液を各 3 0 m l 添加した以外は記録用紙－１と同様にして記録用紙－１７を作製した。

#### 【 0 1 8 6 】

記録用紙－１８の作製

記録用紙－１７の作製において 2, 2' - エチレンジチオジエタノールを同量のトリエタノールアミンに替えた以外は、記録用紙－１７と同様にして記録用紙－１８を作製した。

#### 【 0 1 8 7 】

記録用紙－１９の作製

記録用紙－１７の作製において第 1 層用塗布液および第 2 層用塗布液に添加した 2, 2' - エチレンジチオジエタノールの添加をせず、第 3 層用塗布液および第 4 層用塗布液に、ジルコゾール－Z A（第一稀元素化学工業（株）製）を各 3 0 m l 添加した以外は記録用紙－１７と同様にして記録用紙－１９を作製した。

#### 【 0 1 8 8 】

記録用紙－２０の作製

記録用紙－１９の作製においてジルコゾール－Z A に替えて、同量の P a h o # 2 s（浅田化学（株）製）を使用した以外は記録用紙－１９と同様にして記録用紙－２０を作製した。

#### 【 0 1 8 9 】

記録用紙－２１の作製

記録用紙－１９の作製においてジルコゾール－Z A に替えて、同量の D - グル

コース 1 0 % 水溶液を使用した以外は記録用紙－ 1 9 と同様にして記録用紙－ 2 1 を作製した。

【 0 1 9 0 】

記録用紙－ 2 2 の作製

記録用紙－ 1 9 の作製においてジルコゾール－ Z A に替えて、同量のイソエリート P （塩水港精糖（株）製） 1 0 % 水溶液を使用した以外は記録用紙－ 1 9 と同様にして記録用紙－ 2 2 を作製した。

【 0 1 9 1 】

記録用紙－ 2 3 の作製

記録用紙－ 2 の作製において P o l y o i l 1 3 0 の酢酸エチル溶液にアクター B S H （川口化学工業（株）製）を P o l y o i l 1 3 0 と同量添加して溶解した溶液を、オーバーコートした以外は記録用紙－ 2 と同様にして記録用紙－ 2 3 を作製した。

【 0 1 9 2 】

記録用紙－ 2 4 の作製

記録用紙－ 2 3 の作製においてアクター B S H （川口化学工業（株）製）を、同量のサイアソープ U V - 3 3 4 6 （サイテック社製）に替えた以外は記録用紙－ 2 3 と同様にして記録用紙－ 2 4 を作製した。

【 0 1 9 3 】

記録用紙－ 2 5 の作製

記録用紙－ 2 3 の作製においてアクター B S H （川口化学工業（株）製）を、同量の A d e k a s t a b L A - 7 7 （旭電化（株）製）に替えた以外は記録用紙－ 2 3 と同様にして記録用紙－ 2 5 を作製した。

【 0 1 9 4 】

記録用紙－ 2 6 の作製

記録用紙－ 2 の作製においてオイル分散液を添加しなかった以外は記録用紙－ 2 と同様にして記録用紙－ 2 6 を作製した。

【 0 1 9 5 】

以上のようにして得られたインクジェット記録用紙 1 ～ 2 6 についてそれぞれ

以下の項目の評価を行った。

【0 1 9 6】

(画像保存性：褪色(残存率))

上記のようにして得られた記録用紙をキヤノン株式会社製 B J - F 8 7 0 を用い、シアンのベタ画像を記録した後、外気を直接プリント画像に1ヶ月間吹き付けてシアン画像のガス褪色性を評価した。褪色性は初期濃度の残存率で示した。

【0 1 9 7】

また、キセノンフェードメータで70, 000 luxの条件下で、1日光照射した後に、同様の評価を行った。褪色性は、外気を吹き付ける前を初期濃度として残存率で示した。

【0 1 9 8】

(耐光性)

フタロシアニン系シアン染料2質量%、グリセリン6質量%、エチレングリコールを20質量%含有する水性インクを用い、インクジェットプリンターで吐出量を段階的に変化させて各記録用紙にプリントした。

【0 1 9 9】

得られたプリント画像を、キセノンフェードメータで70, 000 luxの条件下で10日間光照射した。

【0 2 0 0】

キセノン光照射前の反射濃度が1.0になる点のキセノン光照射後の反射濃度を色素残存率として耐光性の尺度とした。

【0 2 0 1】

(にじみ)

セイコーエプソン社製インクジェットプリンタPM900Cにてマゼンタの細線(幅1/300×2.54 cm)をプリントし、23℃、80%RHの環境に一週間放置して、細線の線幅の増大率を求めた。すべての評価結果を表1に示す。

【0 2 0 2】

【表 1】

|         |       | 褪色(残存率) | 光照射後<br>褪色(残存率) | 耐光性 | にじみ  |
|---------|-------|---------|-----------------|-----|------|
| 記録用紙-1  | (比較)  | 70%     | 68%             | 80% | 1.05 |
| 記録用紙-2  | (本発明) | 95%     | 93%             | 81% | 1.04 |
| 記録用紙-3  | (本発明) | 98%     | 97%             | 84% | 1.04 |
| 記録用紙-4  | (本発明) | 99%     | 98%             | 82% | 1.03 |
| 記録用紙-5  | (本発明) | 98%     | 97%             | 86% | 1.03 |
| 記録用紙-6  | (本発明) | 96%     | 95%             | 80% | 1.03 |
| 記録用紙-7  | (本発明) | 96%     | 94%             | 81% | 1.04 |
| 記録用紙-8  | (本発明) | 97%     | 95%             | 80% | 1.04 |
| 記録用紙-9  | (本発明) | 97%     | 96%             | 85% | 1.04 |
| 記録用紙-10 | (本発明) | 95%     | 93%             | 87% | 1.03 |
| 記録用紙-11 | (本発明) | 92%     | 91%             | 88% | 1.02 |
| 記録用紙-12 | (本発明) | 92%     | 90%             | 83% | 1.02 |
| 記録用紙-13 | (本発明) | 94%     | 93%             | 86% | 1.02 |
| 記録用紙-14 | (本発明) | 93%     | 91%             | 86% | 1.02 |
| 記録用紙-15 | (本発明) | 91%     | 91%             | 84% | 1.02 |
| 記録用紙-16 | (本発明) | 91%     | 90%             | 83% | 1.03 |
| 記録用紙-17 | (本発明) | 94%     | 94%             | 82% | 1.05 |
| 記録用紙-18 | (本発明) | 93%     | 92%             | 85% | 1.01 |
| 記録用紙-19 | (本発明) | 93%     | 91%             | 83% | 1.01 |
| 記録用紙-20 | (本発明) | 92%     | 90%             | 82% | 1.03 |
| 記録用紙-21 | (本発明) | 93%     | 90%             | 83% | 1.02 |
| 記録用紙-22 | (本発明) | 93%     | 90%             | 84% | 1.03 |
| 記録用紙-23 | (本発明) | 99%     | 95%             | 82% | 1.03 |
| 記録用紙-24 | (本発明) | 98%     | 96%             | 85% | 1.04 |
| 記録用紙-25 | (本発明) | 98%     | 96%             | 86% | 1.03 |
| 記録用紙-26 | (比較)  | 95%     | 85%             | 65% | 1.04 |

## 【0 2 0 3】

表 1 から、本発明によるインクジェット記録用紙は、画像保存性を改良し、高画質の画像が得られる。

## 【0 2 0 4】

## 【発明の効果】

本発明により、インク吸収性が良好で、発色濃度が高く、写真画質を達成した高画質の記録が可能で、保存安定性特にガス褪色性に優れたインクジェット記録



用紙を提供することができた。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 インク吸収性が良好で、発色濃度が高く、写真画質を達成した高画質の記録が可能で、保存安定性特にガス褪色性に優れたインクジェット記録用紙を提供する。

【解決手段】 分子内に非芳香族性の炭素－炭素不飽和結合を複数個有する化合物と耐光性向上剤を含む多孔質インク受容層を有することを特徴とするインクジェット記録用紙。

【選択図】 なし

認定・付加情報

|         |                          |
|---------|--------------------------|
| 特許出願の番号 | 特願 2 0 0 2 - 2 9 3 4 6 9 |
| 受付番号    | 5 0 2 0 1 5 0 5 3 2 3    |
| 書類名     | 特許願                      |
| 担当官     | 第二担当上席 0 0 9 1           |
| 作成日     | 平成 1 4 年 1 0 月 8 日       |

< 認定情報・付加情報 >

|       |             |
|-------|-------------|
| 【提出日】 | 平成14年10月 7日 |
|-------|-------------|

次頁無

特願 2 0 0 2 - 2 9 3 4 6 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 1 2 7 0 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 1 4 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都新宿区西新宿 1 丁目 2 6 番 2 号

氏 名

コニカ株式会社